

①⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

②① Anmeldenummer: 79101022.6

⑤① Int. Cl.²: **C 23 F 11/14**
C 23 F 11/08

②② Anmeldetag: 04.04.79

③⑩ Priorität: 07.04.78 DE 2815016

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
17.10.79 Patentblatt 79/21

⑥④ Benannte Vertragsstaaten:
BE CH FR IT NL

⑦① Anmelder: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien**
Postfach 1100
D-4000 Düsseldorf 1(DE)

⑦② Erfinder: **Dohr, Manfred, Dr.**
Im Diepental 13
D-4000 Düsseldorf 13(DE)

⑦② Erfinder: **Wehle, Volker, Dr.**
Beethovenstrasse 57
D-4010 Hilden(DE)

⑤④ **Korrosionsinhibitor für Brauchwassersysteme.**

⑤⑦ Als Korrosionsinhibitoren für Brauchwassersysteme zur Verhinderung der Korrosion von Metallen in wäßrigen Systemen im pH-Bereich von 6 - 9 wird Tris-(2-carboxyäthyl)nitromethan verwendet. Der Zusatz erfolgt in Mengen von 0,5 bis 100 g/m³. Das Verfahren kann in Kombination mit zusätzlichen Steinschutz- und Dispergiermitteln, vorzugsweise auf Basis von Polyacrylaten beziehungsweise Acrylsäure-Methacrylsäurecopolymerisaten oder Äthylenoxid-Propylenoxid-Blockpolymeren sowie gewünschtenfalls an sich bekannten Korrosionsinhibitoren für Buntmetalle, vorzugsweise Benzimidazol durchgeführt werden.

EP 0 004 665 A2

0004665

Henkelstr. 67
4000 Düsseldorf, den 28.2.78
Dr.Ar/KK

HENKEL KGaA
ZR-FE/Patente

Patentanmeldung D. 5722

"Korrosionsinhibitor für Brauchwassersysteme"

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Tris-(2-carboxyäthyl)-nitromethan - im folgenden abgekürzt TCN -
5 zur Verhinderung der Korrosion von Metallen in Brauchwassersystemen.

Die Behandlung von wasserführenden Anlagen wie Dampferzeugungsanlagen, Heizsystemen, Kühlwasserkreisläufen und Wasserleitungssystemen zum Schutz gegen den korrosiven Angriff
10 des Wassers, der sich vorwiegend gegen unedle Werkstoffe, beispielsweise Stahl, Messing, Aluminium, Zink oder verzinkter Stahl richtet, wird seit langem in der Technik durchgeführt. Besonders bewährt hat sich hierbei die Verwendung von phosphorhaltigen Verbindungen, wie zum Beispiel
15 Phosphonsäuren oder anorganischen Phosphaten, gegebenenfalls in Kombination mit Zinksalzen.

Diese Kombinationen haben eine gute technische Wirksamkeit.

Ihre Verwendung wird in jüngster Zeit jedoch mehr und mehr eingeschränkt durch die ökologischen und gesetzgeberischen Forderungen nach weitgehender oder absoluter Phosphor-Freiheit derartiger Produkte. Vom technischen Standpunkt haben
5 derartige phosphathaltige Kombinationen weiter den Nachteil, daß sie häufig durch Eutrophierung des Kühlsystems zu verstärktem biologischem Wachstum führen und die zusätzliche Verwendung von Mikrobiziden erforderlich machen.

Die Verwendung dieser phosphorhaltigen Kombinationen kann
10 weiterhin beim Einsatz in größeren Wasserhärten zur Bildung von Apatit- oder apatitähnlichen Ablagerungen führen, die zu Betriebsstörungen führen und nur schwer zu entfernen sind. Der Einsatz dieser Kombinationen mit Zinksalzen bei höheren pH-Werten ($\text{pH} > 8,0$) führt im allgemeinen zu ver-
15 stärker Verschlammung des Systems durch die Ausfällung von Zinkhydroxid.

Vom ökologischen Standpunkt aus ist in nicht geschlossenen Kühlsystemen die Verwendung von Zinksalzen in derartigen Kombinationsprodukten ebenfalls problematisch, da diese
20 aufgrund der hohen Fischtoxizität zu einer starken Abwasserbelastung führen. Außerdem wird die Selbstreinigungskraft des Gewässers bereits ab 0,1 ppm Zink deutlich gehemmt.

Es wurde nun gefunden, daß man diese Nachteile vermeiden
25 kann, wenn man TCN zur Verhinderung der Korrosion von Metallen in wäßrigen Systemen im pH-Bereich von 6 - 9 verwendet.

Die Mengen, die dem wäßrigen System zweckmäßigerweise zugegeben werden, liegen im Bereich von $0,5 - 100 \text{ g/m}^3$, vor-
30 zugsweise $1 - 10 \text{ g/m}^3$.

Die Herstellung von TCN erfolgt nach an sich bekannten Methoden und ist nicht Gegenstand der Erfindung.

Die außerordentlich gute korrosionsinhibierende Wirkung der TCN ist insofern überraschend, als andere ähnlich gebaute Verbindungen wie zum Beispiel Tris(hydroxymethyl)nitromethan keine für die Praxis ausreichende Korrosionsschutzwirkung aufweisen. Bemerkenswert ist die bereits hohe korrosionsinhibierende Wirkung des TCN ohne jeden Zusatz.

In der Praxis spielt für das korrosive Verhalten eines Brauchwassers in hohem Maße die Anwesenheit oder Entstehung von ablagerungsbildenden Trübstoffen wie zum Beispiel Härteausfällungen, Tonsubstanzen und Eisenhydroxide eine wesentliche Rolle. Durch Verhinderung dieser Ablagerungen wird das korrosive Verhalten eines Wassers weiterhin verbessert. Daher ist es im allgemeinen vorteilhaft, dem zu behandelnden Wasser außer TCN weitere an sich bekannte Steinschutz- und Dispergiermittel zuzusetzen. Als geeignete Zusätze haben sich insbesondere Polyacrylate oder Acrylsäure-Methacrylsäurecopolymerisate mit einem Molgewicht von 500 - 4000 oder Äthylenoxid-Propylenoxid-Blockpolymere mit einem Molgewicht von 500 - 3000 und einem Äthylenoxid-Propylenoxidverhältnis von 10 : 90 bis 30 : 70 erwiesen.

Die oben angeführten Steinschutz- und Dispergiermittel werden bei Kombination mit TCN in Mengen von 1 - 50 g/m³, vorzugsweise 3 - 10 g/m³ verwendet.

Je nach den Verhältnissen in der Praxis kann es vorteilhaft sein, zusammen mit TCN spezielle Inhibitoren für Buntmetalle, wie insbesondere Benzinimidazol, Benzotriazol oder Tolyltriazol, in Kombination zu verwenden. Die verwendeten Mengen liegen im Bereich von 0,1 bis 5 g/m³.

Spielen die ökologischen Aspekte keine gravierende Rolle, wie insbesondere bei geschlossenen Kühlsystemen, so kann TCN auch mit Zinksalzen und/oder phosphorhaltigen Verbindungen kombiniert eingesetzt werden.

Als Zinksalze kommen insbesondere Zinkchlorid und Zinksulfat in Betracht. Dabei werden Mengen (berechnet als Zink) von 0,5 bis 10 g/m³, vorzugsweise 1 bis 4 g/m³ entsprechend einer Menge von 0,5 bis 10 beziehungsweise 1 bis 4 ppm verwendet.

Als phosphorhaltige Verbindung kommen insbesondere komplexierende Phosphonsäuren, wie beispielsweise 1-Hydroxyäthan-1,1-diphosphonsäure, Aminotrimethylenphosphonsäure und 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure sowie deren wasserlösliche Salze oder Gemische dieser Verbindungen in Betracht. Dabei werden Mengen von 0,5 - 10 g/m³ verwendet. Durch derartige Kombination kann der Korrosionsschutz noch erheblich verstärkt werden.

In bestimmten Fällen kann es auch vorteilhaft sein, weiterhin biozide Substanzen wie Glutaraldehyd, Glyoxal, Pentachlorphenolnatrium oder Alkyloligoamiden, vorzugsweise in Form eines Umsetzungsproduktes von Dodicylpropylendiamin und ϵ -Caprolactan im Verhältnis 1 : 2 zuzusetzen.

Beispiel 1

Die Bestimmung des korrosiven Verhaltens erfolgte nach der nachstehend beschriebenen Methode:

Je ein sorgfältig gereinigtes Testblech (75 x 12 x 1,5 mm)
5 wird in ein 1-l-Becherglas, das mit 1 l Wasser und einer bestimmten Menge der zu untersuchenden Substanz gefüllt ist, bei Raumtemperatur 24 Stunden eingetaucht. Während der Versuchsdauer werden in einer Reihenanordnung von insgesamt 10 Bechergläsern die wäßrigen Lösungen mit 100 Um-
10 drehungen pro Minute gerührt. Anschließend werden die Bleche von Korrosionsprodukten gereinigt und die Gewichtsverluste bestimmt. Aus den Mittelwerten von je drei Versuchen werden die Korrosionsschutzraten der Produkte, bezogen auf einen Blindwert, ermittelt.

15 Das als korrosives Medium benutzte Versuchswasser hatte folgende analytische Daten:

	8 ° dH	(Calciumhärte)
	2 ° dH	(Magnesiumhärte)
	1 ° dH	(Karbonathärte)
20	500 ppm	(Cl ⁻)
	8,2	(pH)

Die nachstehende Tabelle gibt die Verringerung des korrosiven Angriffs eines Wassers bei Zusatz der im einzelnen aufgeführten Mittel gegenüber dem unbehandelten Wasser wieder.

5

Tabelle 1

TCN (Dosierung in ppm)		Korrosionsschutz in %	
		pH 6,5	pH 8,2
10	0 (Blindwert)	0	0
	3	17	28
	10	65	48
	30	88	52
<u>Zum Vergleich:</u>			
15	HEDP (10 ppm)	46	44
	HEDP (10 ppm)	55	Es fällt Zinkhydroxid aus.
	+ 3 ppm Zn		

Anm: HEDP = 1-Hydroxiethan-1,1-diphosphonsäure

Beispiel 2

Ein technisches Kühlsystem mit einem Inhalt von $1,2 \text{ m}^3$ und einer Umwälzung von $8 \text{ m}^3/\text{h}$ wird mit Düsseldorfer Stadtwasser betrieben. Die Verdampfungsverluste werden durch Frischwasserzugabe soweit ausgeglichen, daß der Salzgehalt nicht den 2-fachen Wert des ursprünglichen Wertes übersteigt. Ohne jede Korrosionsschutzbehandlung des Kreislaufwassers stellt sich im System eine elektrochemisch gemessene Korrosionsrate von $0,18 \text{ mm/a}$ ein.

- 10 Bei Zugabe des erfindungsgemäßen Korrosionsinhibitors in Mengen von 50 g/m^3 , bezogen auf das Kreislaufwasser, stellt sich eine Korrosionsrate von $0,064 \text{ mm/a}$ ein. Dieser Wert ist als hervorragend anzusehen.

Das erfindungsgemäße Mittel hat folgende Zusammensetzung:

- | | |
|----|--|
| 15 | 20 % Tris-(2-carboxyäthyl)-nitromethan |
| | 5 % eines Dispergiermittels (niedermolekulares Copolymerisat aus Acrylsäure-Methacrylsäure) (Molgew. 1000) |
| | 5 % eines Dispergiermittels auf Basis eines Blockpolymeren mit einem Molgewicht von 2000 und einem Äthylenoxid/Propylenoxid-Verhältnis von 20 - 80 |
| 20 | 0,5 % Benzimidazol |
| | 69,5 % Wasser |

Beispiel 3

In einem Langzeitversuch über 4 Wochen wurde TCN mit anderen Inhibitoren zusammen eingesetzt und die Korrosionsraten, in mm/Jahr ausgedrückt, mittels der Coupon-Methode 5 bestimmt, indem unter jeweils gleichen Bedingungen das Testwasser durch eine Coupon-Versuchsstrecke gemäß ASTM (D 2688/70) gepumpt wurde.

Die Versuchsbedingungen waren weiterhin folgende:

Wasserzusammensetzung: 8 ° dH (Calciumhärte)
10 2 ° dH (Magnesiumhärte)
1 ° dH (Karbonathärte)
500 mg/l Cl^-
8,2 pH

Durchflußgeschwindigkeit: 1250 l/h entsprechend 1 m/s

15 Versuchstemperatur: Anfang: 15 ° C
Ende : 30 ° C

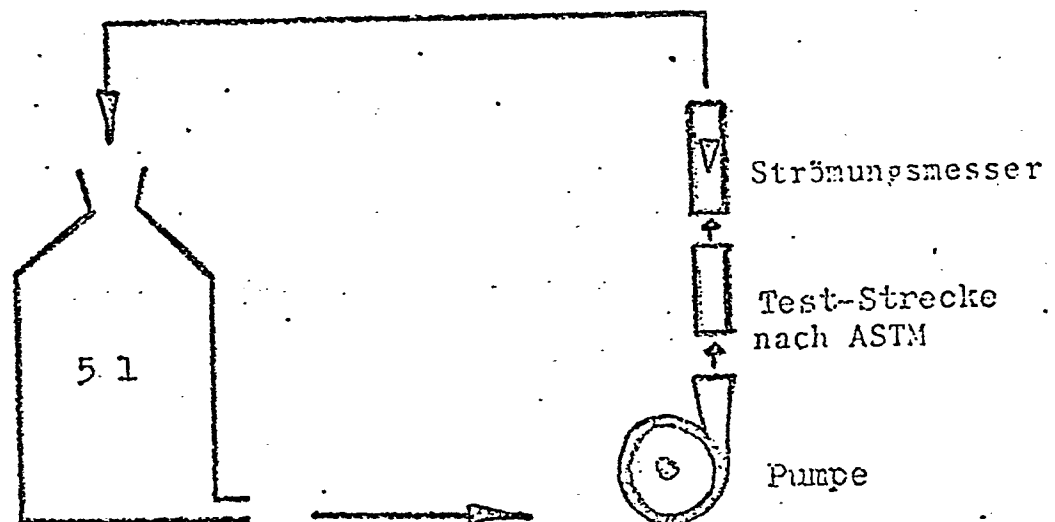
Skizze der apparativen Anordnung

Tabelle 2

	Produkt	Dosierung in ppm	Korrosionsrate in mm/a
	Blindwert	-	1,8
5	Produkt A: 10,0 TCN 90,0 Wasser	50	1,0
	Produkt B: 10,0 TCN 10,0 ATMP 80,0 Wasser	50	0,32
10	Produkt C: 10,0 TCN 6,0 Zn 84,0 Wasser	50	0,23
15	Produkt D: 10,0 TCN 10,0 HEDP, 60 %ig 6,0 Zn 74,0 Wasser	50	0,05

Anm: HEDP = 1-Hydroxiethan-1,1-diphosphonsäure

ATMP = Aminotrimethylenphosphonsäure

Korrosionsinhibitor für BrauchwassersystemePatentansprüche

1. Verwendung von Tris-(2-carboxyäthyl)-nitromethan zur
Verhinderung der Korrosion von Metallen in wäßrigen
5 Systemen im pH-Bereich von 6 - 9.
2. Verwendung nach Anspruch 1 in einer Menge von 0,5 -
100 g/m³, vorzugsweise 1 - 10 g/m³.
3. Verwendung nach Anspruch 1 - 2 in Kombination mit zu-
sätzlichen Steinschutz- und Dispergiermitteln, vor-
10 zugsweise auf Basis von Polyacrylaten bzw. Acrylsäure-
Methacrylsäurecopolymerisaten oder Äthylenoxid-Propy-
lenoxid-Blockpolymeren.
4. Verwendung nach Anspruch 1 - 3 in Kombination mit zu-
sätzlichen, an sich bekannten Korrosionsinhibitoren
15 für Buntmetalle, vorzugsweise Benzimidazol.

5. Verfahren zur Verhinderung der Korrosion von Metallen in Brauchwassersystemen, dadurch gekennzeichnet, daß dem Wasser, welches einen pH-Wert von 6 - 9 aufweist, Tris-(2-carboxyäthyl)-nitromethan in einer Menge von 0,5 - 100 g/m³, vorzugsweise 1 - 10 g/m³, zugefügt wird.
6. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich Steinschutz- und Dispergiermittel, vorzugsweise auf Basis von Polyacrylaten beziehungsweise Acrylsäure-Methacrylsäurecopolymerisaten oder Athylenoxid-Propylenoxid-Blockpolymeren in Mengen von 1 - 50 g/m³, vorzugsweise 3 - 10 g/m³, zugefügt werden.
7. Verfahren gemäß Anspruch 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich an sich bekannte Korrosionsinhibitoren für Buntmetalle, vorzugsweise Benzimidazol, in Mengen von 0,1 - 5 g/m³ hinzugefügt werden.
8. Verfahren gemäß Anspruch 5 - 7, dadurch gekennzeichnet, daß bei geschlossenen Kühlsystemen weiterhin Zinksalze und/oder phosphorhaltige Verbindungen wie insbesondere komplexierende Phosphonsäuren in Mengen von 0,5 - 10 g/m³ hinzugefügt werden.